

Requested Patent: DE4231477A1

Title:

SORTING AND SEPN. OF PLASTIC WASTE AND INTO ITS COMPONENT TYPES -  
BY MARKING WITH A SUITABLE DYE DURING MFR. AND COMBINED  
MEASUREMENT OF FLUORESCENT WAVELENGTH AND LIFETIME ;

Abstracted Patent: DE4231477 ;

Publication Date: 1994-03-24 ;

Inventor(s):

WOLFRUM JUERGEN PROF DR (DE); HAN KYUNG-TAE (DE); KOELLNER  
MALTE (DE); SCHULZ ANDREAS (DE); SAUER MARKUS DIPL CHEM (DE);  
SCHMITT CHRISTOPH DR (DE); SEEGER STEFAN DR (DE) ;

Applicant(s):

HAN KYUNG TAE (DE); SEEGER STEFAN (DE); KOELLNER MALTE (DE);  
SCHULZ ANDREAS (DE); WOLFRUM JUERGEN (DE); SAUER MARKUS DIPL  
CHEM (DE); SCHMITT CHRISTOPH DR (DE) ;

Application Number: DE19924231477 19920919 ;

Priority Number(s): DE19924231477 19920919 ;

IPC Classification:

B07C5/342 ; C08J3/20 ; C08K5/15 ; C08K5/35 ; C09B57/02 ; C09B17/00 ;  
C09B11/28 ; C09B11/08 ; C09B19/00 ; C09B23/00 ;

Equivalents:

ABSTRACT:

The plastic is marked, during the course of its prodn., with a dye, the colour and specific fluorescence lifetime of which are measured to allow sepn. of plastic waste mixts.. (I) is a multiplex fluorescence dye having the same absorption and emission wavelengths with differing quantum yields and fluorescence lifetimes and is e.g. coumarin or flavine, pref. formed from dyes that absorb and fluoresce in the far UV visible and/or the near IR regions. USE/ADVANTAGE - The process is useful for the sorting and sepn. of plastic waste into its different types. The process is rapid, requires small quantities of dye additive and by a combined measurement of fluorescence wavelength and lifetime allows differentiation of a greater number of marked plastic types than prior art.



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off nl ungsschrift  
⑩ DE 4231 477 A 1

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**B 07 C 5/342**  
C 08 J 3/20  
C 08 K 5/15  
C 08 K 5/35  
// C 09B 57/02, 17/00,  
11/28, 11/08, 19/00,  
23/00

⑳ Aktenzeichen: P 42 31 477.1  
㉑ Anmeldetag: 19. 9. 92  
㉒ Offenlegungstag: 24. 3. 94

DE 4231 477 A 1

㉑ Anmelder:

Han, Kyung-Tae, 71543 Wüstenrot, DE; Köllner, Malte, 6900 Heidelberg, DE; Sauer, Markus, Dipl.-Chem., 7530 Pforzheim, DE; Seeger, Stefan, Dr., 69221 Dossenheim, DE; Wolfrum, Jürgen, Prof. Dr., 37124 Rosdorf, DE; Schmitt, Christoph, Dr., 67661 Kaiserslautern, DE; Schulz, Andreas, 67117 Limburgerhof, DE

㉒ Erfinder:

gleich Anmelder

㉓ Verfahren zur optischen Sortierung von Kunststoffen mittels zeitaufgelöster Laserspektroskopie

㉔ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur optischen Sortierung von Kunststoffabfällen mittels zeitaufgelöster Laserspektroskopie.

Die meisten derzeitigen Kunststoff-Recyclingverfahren beschränken sich auf die Wiederverwertung von sortenreinen Kunststoffabfällen, da die Trennung von gemischten Abfällen große Schwierigkeiten bereitet. Grundvoraussetzung für ein wirtschaftliches und ökonomisches Kunststoff-Recycling-Konzept ist ein sortenreines Erfassen der verschiedenen Stoffe, das durch die Kennzeichnung der verschiedenen Kunststoffarten bedingt wird. Werden die Kunststoffe bei der Herstellung durch den Zusatz von Fluoreszenzfarbstoffen markiert, so können die unterschiedlichen Materialien über die farbstoffspezifische Fluoreszenzwellenlänge und -lebensdauer charakterisiert und eindeutig getrennt werden. Durch den Einsatz von sogenannten Multiplexfarbstoffen können in einer Farbe (Fluoreszenzwellenlänge) mehrere Fluoreszenzlebensdauern untergebracht werden. Durch die Kombination von verschiedenen Multiplexfarbstoffklassen kann eine eindeutig bessere Differenzierung der Kunststoffabfälle im Vergleich zu anderen Markierungsverfahren realisiert werden; z. B. erlauben 3 Multiplexfarbstoffklassen mit jeweils 3 unterschiedlichen Fluoreszenzlebensdauern  $2^3 \times 3 - 1 = 511$  Verschlüsselungen gegenüber  $2^3 - 1 = 7$  Verschlüsselungen, wenn nur die unterschiedlichen Farben der zugesetzten Farbstoffe zur Charakterisierung herangezogen werden.

DE 4231 477 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 01. 94 408 012/244

4/40

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur optischen Sortierung von Kunststoffen mittels zeitaufgelöster Laserspektroskopie. Die zu sortierenden Kunststoffe können hierbei Thermoplast (z. B. Polyethylen PE, Polypropylen PP, Polystyrol PS, Polyvinylchlorid PVC, Polyamid PA), Duroplaste (z. B. Polyester UP, Epoxidharz EP, Polyurethan PUR) oder Elastomere (z. B. Naturkautschuk NR, Polybutadien BR, Polychlorpropan CR) darstellen.

In der Bundesrepublik wurden 1989 ca. 9 Mio. Mg Kunststoffe produziert. Ein Teil davon wurde in synthetischen Fasern, Farben, Lacken, Klebstoffen u. ä. verbraucht. Ein weiterer Teil wurde exportiert. Das mittlere Wachstum der Branche beträgt im Mittel 9% pro Jahr. Schätzungen sagen für das Jahr 2000 den Produktionsanstieg auf rund 20 Mio. Mg voraus (Gesamtverband Kunststoffverarbeitende Industrie e. V. (GKV): Jahresberichte 1985/86, 1988/89, 1990/91). Obwohl Kunststoff nur ein Bruchteil im Gesamtabfallaufkommen ausmacht stellt sich aufgrund des immer knapper werdenden Deponierraums und den verschärften Forderungen zur Verwertung die Frage, wie sich dieser an sich wertvolle Rohstoff wirtschaftlich wiederverwenden läßt. Eine konsequente Reduzierung des Kunststoffabfalls ist jedoch nur durch ein ökonomisches Kunststoff-Recyclingverfahren möglich, bei dem Preis und Qualität des Recyclats mit der Primärware vergleichbar sind. Wichtig hierbei ist, daß nur sortenreines Material mit definierten Eigenschaften wirtschaftlich wiederverwendet werden kann.

Weltweit werden kombinierte Sammel-Recycling-Projekte für einzelne Produktgruppen i. d. R. als Pilotprojekte ins Leben gerufen. Bis heute existiert allerdings kein Sortierverfahren, welches dem Anspruch einer industriellen Nutzung gerecht wird. Die meisten derzeitigen Recyclingverfahren beschränken sich daher auf die Wiederverwertung von sortenreinen Kunststoffabfällen, da die Trennung von gemischten Kunststoffabfällen zu große Schwierigkeiten bereitet. Die Rückführung von sortenreinem Polyester-Verpackungsmaterial beispielsweise ist wirtschaftlich hoch interessant. Die günstigen Recyclingmöglichkeiten für Polyethylenterephthalat PET zeigen sich in der hohen Recyclingrate von 29% in den USA; ca. 100 000 Mg der insgesamt eingesetzten Menge PET-Material von 350 000 Mg werden aufgearbeitet (Kunststoffinformation: diverse Meldungen, Jahrgänge 1988—1991, Bad Homburg).

Für ein wirtschaftlich, ökonomisches Recycling-Konzept zur sortenreinen Erfassung von Abfallgemischen ist es grundsätzlich nötig die unterschiedlichen Materialien zu markieren. So entwickelte z. B. die Hoechst AG mit ihrem EAN-Code ein Konzept für die sortenreine Gewinnung von PVC aus Hausmüll (Arbeitsgemeinschaft PVC und Umwelt: PVC-Recycling in der Praxis, Schriftenreihe Band 2, Bonn 1990). Dieser Strichcode wird vom Verpackungshersteller mit Daten über die Art des verwendeten Kunststoffs versehen. Diese Information wird vom im Verkaufsraum befindlichen Gerät gelesen und trennt die eingeworfenen Verpackungen nach PVC und anderen Werkstoffen. Die herausgefilterten PVC-Abfälle werden dann einer weiteren Bearbeitung zugeführt. Dieser direkte Weg der Kennzeichnung (Stempel oder Barcode) geht jedoch bei Zerstörung oder Verschmutzung des Materials verloren und verhindert damit eine eindeutige Identifizierung und Sortierung des Abfallgemisches. Neben dieser direkten Mar-

kierung existiert noch die Möglichkeit einer schnellen Analyse (NIR, MS). Der Vorteil einer Analyse ist es, eine inhärente Eigenschaft des Kunststoffs zu messen. Diese Eigenschaft bleibt im Gegensatz zu den separat aufgetragenen Kennzeichnungen auch bei Verschmutzung oder Zerstörung des Materials erhalten.

Von der Bayer AG, Leverkusen wurde vorgeschlagen die zu trennenden Kunststoffe bei der Herstellung mit Fluoreszenzfarbstoffen zu markieren. Die Emissionswellenlängen der beigemischten Farbstoffe werden hierbei zur Sortierung des Abfallgemischs ausgenutzt. Durch die Verwendung von Farbstoffen, die zwischen 500 und 700 nm fluoreszieren kann der störende Einfluß der kurzwelligeren Eigenfluoreszenz (<400 nm) des Kunststoffs umgangen werden. Um eine bessere Differenzierung des Kunststoffabfalls zu erreichen, kann man bei diesem Verfahren Kombinationen von Farbstoffen verwenden. So erlauben z. B. 3 Farbstoffe mit unterschiedlichen Emissionswellenlängen  $2^3 - 1 = 7$  Verschlüsselungen. Die Trennung von 7 Sorten reicht aber bei der Vielzahl der verwendeten Kunststoffsorten nicht aus. Für ein wirtschaftlich interessantes Recycling-Konzept ist eine um den Faktor 10 bessere Differenzierung des Abfallgemischs notwendig.

Die Lösung dieser Aufgabe besteht darin, ein automatisierbares Verfahren zu entwickeln, daß eine inhärente Eigenschaft des Kunststoffs zu einer schnellen, eindeutigen Detektion und damit Sortierung ausnutzt. Diese inhärente Eigenschaft sollte eine Markierung mit einer Vielzahl von Verschlüsselungen erlauben, so daß die gewünschte Differenzierung des Kunststoffabfalls erreicht werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist eine Methode zur optischen, qualitativen Sortierung von Kunststoffen mittels zeitaufgelöster Laserspektroskopie, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kunststoffe bei der Herstellung durch den Zusatz geeigneter Fluoreszenzfarbstoffe markiert, über die farbstoffspezifischen Fluoreszenzwellenlängen und -abklingkurven charakterisiert und somit eindeutig unterscheiden kann. Durch die Verwendung von sogenannten Multiplexfarbstoffen (Anmeldung Akz P 42 10 970.1) (Farbstoffe, die gleiche Anregungswellenlänge, überlappende Emissionsbanden, aber unterschiedliche Fluoreszenzlebensdauern und Quantenausbeuten besitzen) können in einer Farbe (Fluoreszenzwellenlänge) mehrere Fluoreszenzlebensdauern untergebracht werden. Durch die Kombination von verschiedenen Multiplexfarbstoffklassen kann eine bessere Differenzierung der Kunststoffabfälle im Vergleich zu anderen Markierungsverfahren realisiert werden; z. B. erlauben 3 Multiplexklassen mit jeweils 3 unterschiedlichen Fluoreszenzlebensdauern  $2^{3 \times 3} - 1 = 511$  Verschlüsselungen. Die verwendeten Multiplexfarbstoffe können spezifisch den jeweiligen Kunststoffsorten bei der Herstellung zugesetzt werden; z. B. Farbstoff X aus der Multiplexklasse 550 (Absorption bei 550 nm) mit einer Fluoreszenzlebensdauer von 5 ns für PVC und Farbstoff Y aus der Multiplexklasse 380 (Absorption bei 380 nm) mit 3 ns für PE. Die verwendeten Multiplexfarbstoffe besitzen durch spezifisch wirkende Substituenten am Farbstoffgrundgerüst verschiedene Fluoreszenzlebensdauern bei annähernd identischer Absorptions- und Emissionswellenlänge. Spezifisch wirkende Substituenten bedeuten, daß durch zusätzliche chromophore Gruppen am Farbstoffgrundgerüst dessen mittlerer Verweilzeit im ersten angeregten elektronischen Zustand einflußt werden kann.

Durch die zeitaufgelöste Detektion des Fluoreszenz-

signals wird das zeitlich mit dem Anregungslicht auftretende Streulicht effektiv unterdrückt. Dies führt zu einer wesentlich empfindlicheren Detektion. Ein geringerer Farbstoffzusatz vermindert die ökologische Belastung und verbessert die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

Da die Fluoreszenzfarbstoffe innerhalb einer Klasse nahezu identische Absorptionsmaxima aufweisen, kann für die effiziente Anregung der einzelnen Multiplexfarbstoffklassen die gleiche Lichtanregungsquelle benutzt werden. Als Anregungsquelle können alle Lasersysteme verwendet werden, die Pulse im Nanosekundenbereich oder kürzer (ps, fs) liefern, wie Festkörperlaser, Farbstofflaser, Ionenlaser, chemische Laser, vorzugsweise jedoch Diodenlaser. Die Detektion soll mittels Puls-Shape-Diskriminationsverfahren, vorzugsweise aber mit zeitaufgelöster Einzelphotonenzählung erfolgen.

Markieren der Kunststoffe bedeutet, daß der jeweiligen Kunststoffart bei der Herstellung die Fluoreszenzfarbstoffe in minimalen Mengen (Nanomolar) zugesetzt werden. Die bisherigen Erfahrungen zeigen, daß diese geringfügigen Mengen die Eigenschaften des Produkts, insbesondere die Farbgebung, nicht stören, aber ein eindeutiges Signal liefern. Um die geringen Mengen der zugesetzten Multiplexfarbstoffe noch sicher nachweisen zu können, müssen die verwendeten Farbstoffe einen großen Extinktionskoeffizienten bei der Anregungswellenlänge, eine hohe Photostabilität und eine ausreichende Quantenausbeute besitzen. Als Multiplexklassen eignen sich Farbstoffe wie Coumarine, Flavine, Fluoresceine, Carbocyanine, Phenoxazone, Carbazine, Oxazine und Rhodamine, vorzugsweise jedoch solche Farbstoffe, die im UV/VIS- bzw. nahen IR-Bereich (600–1000 nm) absorbieren und fluoreszieren. Die zugesetzten Fluoreszenzfarbstoffe müssen chemisch so inert sein, daß sie unter den Bedingungen der Kunststoffherstellung (z. B. radikalische Polymerisation) stabil sind und ihre Fluoreszenzeigenschaften nicht verlieren.

#### Vorteile des beschriebenen Verfahrens

Das erfindungsgemäße Verfahren identifiziert die einzelnen Kunststoffsorten mittels der farbstoffspezifischen Fluoreszenzwellenlänge und -lebensdauer der zugesetzten Multiplexfarbstoffe. Die Methode stellt eine erhebliche Verbesserung gegenüber der Identifizierung aufgrund der unterschiedlichen Fluoreszenzwellenlängen der Farbstoffe dar, bei der die als Kunststoffadditive zugesetzten Farbstoffe eine eindeutige Identifizierung des Fluoreszenzsignals erschweren. Ein weiterer Vorteil der zeitaufgelösten Detektion des Fluoreszenzsignals liegt in der Möglichkeit, daß sofort nach Anregung auftretende Streulicht zeitlich zu unterdrücken. Dies führt zu einem wesentlich geringeren Farbstoffzusatz (Nanomolar) und damit zu einem wirtschaftlich interessanten Verfahren (ca. 1 DM Farbstoffkosten/Mg Kunststoff). Mittels der gewählten Detektionstechnik müssen die Fluoreszenzlebensdauern der Farbstoffe nicht exakt bestimmt, sondern nur wiedererkannt und von den anderen Fluoreszenzlebensdauern unterschieden werden. Zur qualitativen Erfassung der markierten Kunststoffe sind somit weniger Fluoreszenzphotonen notwendig, so daß das Verfahren bei der Verwendung von hochreptierenden Laserdioden für eine schnelle, automatisierte Bestimmung und Sortierung sehr gut geeignet ist.

Ein weiterer Vorteil des beschriebenen Verfahrens stellt die inhärente Markierung des Kunststoffes dar. Diese bleibt im Gegensatz zu den separat aufgetragenen Kennzeichnungen, wie beispielsweise der Barcode

oder ein Stempel, auch bei Zerstörung oder Verschmutzung des Gegenstandes erhalten. Der Nachweis erfolgt mit prozeßanalytischen Methoden, so daß berührungslos, kontinuierlich und vollautomatisch ein Massestrom (z. B. auf einem Förderband) analysiert werden kann und die Ergebnisse zeitgleich zur Steuerung des Massenstroms (Sortieren) benutzt werden können. Die Identifizierung ist positiv, d. h. bei Versagen der Methode (z. B. bei anderen Materialien, nicht markierten Kunststoffen etc.) kann das untersuchte Material aussortiert werden.

Der größte Vorteil unseres Verfahrens liegt in der eindeutig besseren Differenzierungsmöglichkeit des Abfallgemischs. Wird eine Kombination von verschiedenen Multiplexklassen zum Einsatz gebracht, so erlauben z. B. 3 Multiplexklassen (3 unterschiedliche Farben) mit jeweils 3 unterschiedlichen Fluoreszenzlebensdauern  $2^3 \times 3 - 1 = 511$  Verschlüsselungen. Würden nur die 3 unterschiedlichen Farben zur Charakterisierung herangezogen, wären nur  $2^3 - 1 = 7$  Verschlüsselungen möglich. Diese hohe Zahl an Differenzierungsmöglichkeiten erlaubt auch die eindeutige Markierung von Kunststoffverbundwerkstoffen (z. B. Verbundverpackungen für Lebensmittel: zusätzlich LDPE-Beschichtung, -kaschierung, Primer, PE-Copolymer-Beschichtung, Hart-PVC-Folie, PVDC-Beschichtung, etc.). Somit können Materialien aus Verbundwerkstoffen separiert werden, was zu einer hohen Reinheit des Recyclats führt.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Markierung und Trennung verschiedener Kunststoffsorten, dadurch gekennzeichnet, daß man die verschiedenen zu trennenden Kunststoffsorten bei ihrer Herstellung durch die Zugabe eines Farbstoffes markiert, dessen Farbe und spezifische Fluoreszenzlebensdauer mißt und somit eine eindeutige, sortenreine Trennung von Kunststoffabfallgemischen erreicht.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Farbstoffe Multiplexfluoreszenzfarbstoffe (gleiche Absorptions- und Emissionswellenlänge, aber unterschiedliche Quantenausbeute und Fluoreszenzlebensdauer) verwendet.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die zeitaufgelöste Detektion mittels Puls-Shape-Diskriminationsverfahren, vorzugsweise aber mit zeitaufgelöster Einzelphotonenzählung erfolgt.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Anregungsquelle Lasersysteme, die Pulse im Nanosekundenbereich oder kürzer (ps, fs) liefern, wie Festkörperlaser, Farbstofflaser, Ionenlaser, Gaslaser, chemische Laser, vorzugsweise jedoch Diodenlaser verwendet werden.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1, 2, 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Multiplexfluoreszenzfarbstoffe aus der Gruppe ausgewählt werden, die von Coumarinen, Flavinen, Fluoresceinen, Rhodaminen, Carbocyaninen, Phenoxazonen, Carbazinen oder Oxazinen, vorzugsweise jedoch von Farbstoffen die im fernen UV/VIS bzw. nahen IR-Bereich absorbieren und fluoreszieren, gebildet wird.

- Leerseite -